



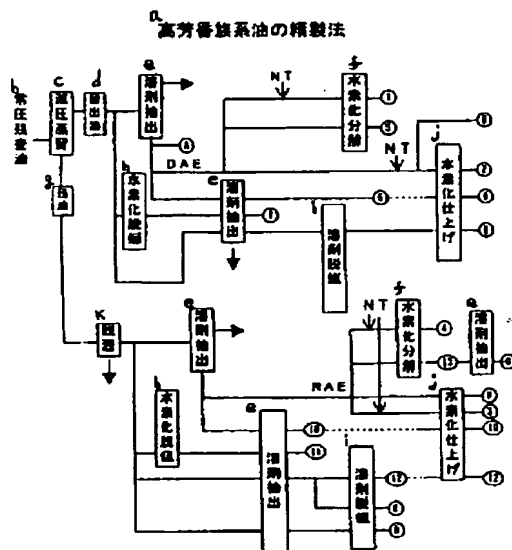
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 分類なし	A2	(11) 国際公開番号 WO97/35462  (43) 国際公開日 1997年10月2日(02.10.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02244  (22) 国際出願日 1997年6月27日(27.06.97)  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)[JP/JP] 〒104 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 橋本隆次(HASHIMOTO, Takatsugu)[JP/JP] 〒187 東京都小平市小川西町4-7-13 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 藤本博光, 外(FUJIMOTO, Hiromitsu et al.) 〒100 東京都千代田区永田町二丁目14番2号 山王グランドビルディング3階317区 藤本特許法律事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 出願人の請求に基づく第21条(2)(a)の期間経過前の公開 国際調査報告なし; 報告書を受け取り次第公開される。 分類なし; 国際調査機関により点検されていない発明の名称 および要約

(54) Title: IMPROVED HIGH-AROMATIC OIL, AND RUBBER COMPOSITION AND OIL EXTENDED SYNTHETIC RUBBER BOTH PREPARED BY USING SAID HIGH AROMATIC OIL

(54) 発明の名称 改良された高芳香族系油、該高芳香族系油を使用したゴム組成物及び油展合成ゴム



- a ... refining process for producing high-aromatic oil
- b ... normal pressure residual oil
- c ... distillation under reduced pressure
- d ... distillate oil
- e ... solvent extraction
- f ... hydro-cracking
- g ... remaining oil
- h ... hydro-dewaxing
- i ... solvent dewaxing
- j ... hydro-finishing
- k ... removal by dripping

(57) Abstract

A high-aromatic oil which has a glass transition point of  $-45$  to  $-20$  °C, an aromatics content of 55 to 90 % by weight as measured by the clay gel method, and a polycyclic aromatic compound content of less than 3 % by weight, based on the whole hydrocarbon component contained in the oil component, as measured by the IP346 method. This oil is suitable for use in preparing various rubber compositions for tires, rubber vibration isolators, antislare materials and the like, oil extended synthetic rubbers, and printing inks, inks for writing utensils, and the like.

再公表特許 (A1)

(11) 国際公開番号

WO 97/35462

発行日 平成11年(1999)9月21日

(43) 国際公開日 平成9年(1997)10月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FI

C 0 7 C 15/00

C 0 8 L 21/00

C 0 8 K 5/01

審查請求 未請求 予備審查請求 未請求(全 32 頁)

出願番号 特願平9-534265

(21) 國際出願番号 PCT/J P 97/02244

(22) 国際出願日 平成9年(1997)6月27日

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71)出願人 株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 橋本 隆次

東京都小平市小川西町 4-7-13

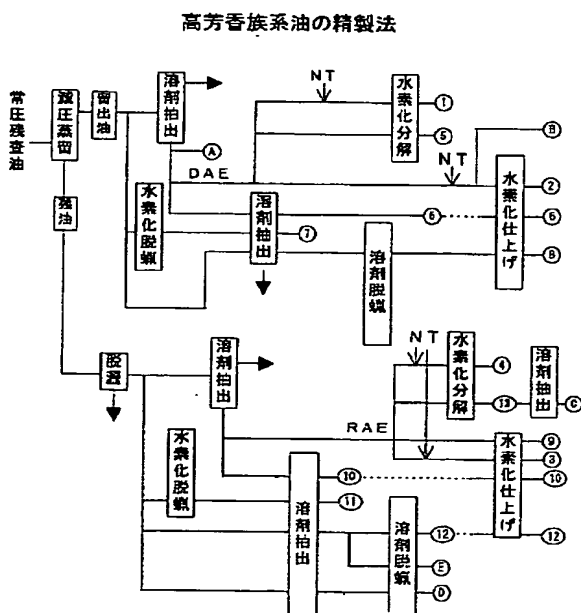
(74)代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

(54)【発明の名称】 改良された高芳香族系油、該高芳香族系油を使用したゴム組成物及び油展合成ゴム

(57) 【要約】

本発明において提供する高芳香族系油は、ガラス転移点が一四五℃～一二〇℃であり、クレーグル法による芳香族成分が五重量%～九〇重量%で、かつ、オイル成分中に含まれる炭化水素の全成分を基にしてIP346法で測定される多環芳香族化合物が三重量%未満となることを特徴とする。この高芳香族系油は、タイヤ、防振ゴム、防眩材等の様々なゴム組成物、油展合成ゴム、並びに、印刷用インキ、筆記具用インキ等に好適に使用される。

第1図



**【特許請求の範囲】**

1. ガラス転移点が $-45^{\circ}\text{C}$ ～ $-20^{\circ}\text{C}$ であり、クレーゲル法による芳香族成分が55重量%～90重量%で、かつ、オイル成分中に含まれる炭化水素の全成分を基にしてIP346法で測定される多環芳香族化合物が3重量%未満となる改良された高芳香族系油。
2. 高芳香族系潤滑油のアニン点 $97$ 以下となる請求の範囲第1項記載の高芳香族系油。
3. クレーゲル法による飽和炭化水素成分が40重量%以下となる請求の範囲第1項又は第2項記載の高芳香族系油。
4. 天然ゴム及び／又は合成ゴムからなるゴム成分に対し、請求の範囲第1項～第3項の何れか一つに記載の高芳香族系油を配合したゴム組成物からなり、該高芳香族系油がゴム組成物総重量を基にして0.2重量%～50重量%配合されたゴム組成物。
5. 合成ゴムの溶液又は分散液に、請求の範囲第1項～第3項の何れか一つに記載の高芳香族系油を使用した合成ゴムからなり、該高芳香族系油が合成ゴム総重量を基にして5重量%～50重量%使用された油展合成ゴム。
6. 請求の範囲第5項の油展合成ゴムを使用したゴム組成物。

**【発明の詳細な説明】**

改良された高芳香族系油、該高芳香族系油を使用したゴム組成物及び油展合成  
ゴム

**技術分野**

この発明は、タイヤ、防振ゴム、防舷材、印刷用インキ、筆記具用インキ等の  
様々なゴム物品等に好ましく用いられる高芳香族系油、この高芳香族系油を用い  
たゴム組成物及び油展合成ゴムに関し、製品としての性能と環境の視点を両立し  
た改良された高芳香族系油、該高芳香族系油を使用したゴム組成物及び油展合成  
ゴムに関する。

**背景技術**

従来、ゴム組成物の軟化剤及び合成ゴムの伸展油としては、一般に、パラフィ  
ン、ナフテン系油と高芳香族系油が使われており、これらは用途等により使い分  
けが行われてきている。特に、高芳香族系油は、下記の(1)～(4)の理由により、  
ゴム組成物の軟化剤及び合成ゴムの伸展油として好ましく用いられている。

- (1) 高芳香族系油が持つ、ゴム組成物への高ロス性能（高発熱性能）付与特性を  
有する点。
- (2) ゴム組成物中のゴム成分、即ち、天然ゴム、合成ゴムとの親和性が最も良好  
である点。
- (3) ゴム組成物の作業性を良くするための軟化特性を有する点。
- (4) 経済性に優れている点（安価な点）。

しかしながら、高芳香族系油は、成分として含有している多環芳香族化合物〔  
以下、DMSO抽出物、PCA（polynuclear aromatics）という〕のために、  
発癌性物質の可能性があることが、1988年のPROPOSITION-65  
施行や1989年より始まった一連のEU指令により勧告され、上記(1)～(4)の  
特

性以外に安全衛生的観点からも問題のない高芳香族系油が求められるようになって  
きている。

上記の一連の規制動向、特に、EU指令に追随し、現在までゴム組成物の観点

より幾つかの提案がなされてきている。しかし、現状においては、上記3つの要求特性を維持し、かつ安全衛生的観点からも適合した高芳香族系油及び該高芳香族系油を使用したゴム組成物及び油展合成ゴムは提案されていない。

例えば、日本国特表平6-505524号公報〔英国特許（GB）第2252978号、米国特許（US）第5504135号、ヨーロッパ特許（EP）第575400号〕には、粘度が32～50cstでクレーゲル法〔ASTM D 2007〕による芳香族成分が30～55重量%未満、飽和炭化水素成分が40～65重量%で、かつIP（The Institute of Petroleum）346法〔PCA標準試験〕に準拠して測定される多環芳香族化合物（PCA）が3%未満の高芳香族系潤滑油を芳香族系モノマーに使用した合成ゴム、特にSBRに対しゴム組成物総重量に対し10～25重量%使用したゴム組成物が提案されている。

しかしながら、この高芳香族系油の粘度は、上記高芳香族系油の性能上の要求特性の中で高ロス性能付与特性及びゴムとの親和性には関連性を持たず、軟化特性についても一義的に関連するものでない。しかも、この公報に記載されている、クレーゲル法による芳香族成分の範囲では、十分な高ロス性能が得られず、更に、上記飽和炭化水素の範囲では、十分なゴムとの親和性が得られないため、従来の高芳香族系油の代替としての使用に耐えないものであるという課題がある。

また、西ドイツ特許（DE）第3938620号〔ヨーロッパ特許（EP）第429761号、米国特許（US）第5091007号、東ドイツ特許（DD）第299193号〕では、多環芳香族化合物（PCA）を少なくした高芳香族系油の問題となる高ロス性能をインデクマロン樹脂を利用して解決する方法が提案されているが、この手法では、経済性が極めて悪く、かつ使用されるオイルの芳香族成分の量が0～30重量%と少ないため、ゴムに対する親和性が乏しく、実用性に乏しいものであるという課題がある。

このように、従来の方法では、性能、経済性及び安全衛生を並立できない状況にあり、性能、経済性及び安全衛生の全てを満足する新しい高芳香族系油の開発が切望されている。

発明の開示

(発明の概要)

本発明の目的は、タイヤ、防振ゴム、防舷材等の様々なゴム物品、または、印刷用インキ、筆記具用インキ等に用いられている高芳香族系油において、該高芳香族系油をゴム組成物等に使用した場合のゴム組成物等に要求される現状の性能を維持し、かつ、E U指令に基づき、I P 3 4 6 法で測定される多環芳香族化合物(P C A)が3 %未満で、更に、該ゴム組成物等が経済的であるように改良された高芳香族系油、該高芳香族系油を使用したゴム組成物及び油展合成ゴムを提供することにある。

本発明者は、かかる状況に鑑み、どのような高芳香族系油であれば、I P 3 4 6 法による多環芳香族化合物(P C A)が3 %未満で、かつ、従来の高芳香族系油と同等の性能を維持し、更に、高芳香族系油の精製が工業的に可能な範囲であることなどを鋭意検討した結果、ガラス転移点とクレーゲル法による芳香族成分の限定された範囲の高芳香族油のみが目的の性能、経済性及び安全衛生を並立できることを見い出し本発明を完成するに至ったのである。

すなわち、本発明は、次の(1)～(6)に存する。

(1) ガラス転移点が $-45^{\circ}\text{C}$ ～ $-20^{\circ}\text{C}$ であり、クレーゲル法による芳香族成分が55重量%～90重量%で、かつ、オイル成分中に含まれる炭化水素の全成分を基にしてI P 3 4 6 法で測定される多環芳香族化合物が3重量%未満となる改良された高芳香族系油。

(2) 高芳香族系油のアニン点 $97$ 以下となる上記(1)記載の高芳香族系油。

(3) クレーゲル法による飽和炭化水素成分が40重量%以下となる上記(1)又は(2)記載の高芳香族系油。

(4) 天然ゴム及び／又は合成ゴムからなるゴム成分に対し、上記(1)～(3)の何れか一つに記載の高芳香族系油を配合したゴム組成物からなり、該高芳香族系油がゴム組成物総重量を基にして0.2重量%～50重量%配合されたゴム組成物。

(5) 合成ゴムの溶液又は分散液に、上記(1)～(3)の何れか一つに記載の高芳香族系油を、合成ゴム総重量を基にして5重量%～50重量%添加した後、脱溶媒処理することにより得られる油展合成ゴム。

(6) 上記(5)に記載の油展合成ゴムを使用したゴム組成物。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の高芳香族系油の精製方法（処方）の製造プロセスを示す図である。

第2図は、高芳香族系油におけるガラス転移点（ $T_g$ ）と低温特性の関係を示す特性図である。

第3図は、高芳香族系油におけるガラス転移点（ $T_g$ ）とロス特性の関係を示す特性図である。

第4図は、高芳香族系油における芳香族成分と低温特性の関係を示す特性図である。

第5図は、高芳香族系油における芳香族成分とロス特性の関係を示す特性図である。

第6図は、高芳香族系油におけるアニリン点と破壊特性の関係を示す特性図である。

第7図は、高芳香族系油における飽和成分と破壊特性の関係を示す特性図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

（高芳香族系油の最良の形態）

本発明の改良された高芳香族系油は、ガラス転移点が $-45^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ であり、クレーゲル法による芳香族成分が55重量%～90重量%で、かつ、オイル成分中に含まれる炭化水素の全成分を基にしてIP346法で測定される多環芳香族化合物が3重量%未満となることを特徴とするものである。

本発明において、IP346法によるDMSO抽出物が試験に供したサンプル総量に対して、3重量%未満、好ましくは、0.5～3.0重量%未満であることが必要である。

DMSO抽出物が3.0重量%以上であると、発癌性物質の危険性のためにEU指令に抵触することとなり、好ましくない。

また、高芳香族系油のDSCで測定したガラス転移点は、 $-45^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$

、好ましくは、 $-42^{\circ}\text{C}$ ～ $-25^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは、 $-40^{\circ}\text{C}$ ～ $-28^{\circ}\text{C}$ であることが必要である。

ガラス転移点が $-45^{\circ}\text{C}$ 未満であると、ゴム組成物への高ロス性付与性能が十分でないと同時にゴム組成物の弾性率が大きく変化することとなり好ましくなく、また、 $-20^{\circ}\text{C}$ を越えると、低温性能が維持できなくなり、好ましくない。

更に、本発明において、高芳香族潤滑油のクレーゲル法による芳香族成分は、55～90重量%、好ましくは、60～85重量%、更に好ましくは、65～80重量%であることが必要である。

芳香族成分が55重量%未満であると、ゴム組成物への高ロス性付与性能が十分でないと同時にゴム組成物の破壊特性が十分でなく、また、90重量%を越えると、IP346法で測定される多環芳香族化合物（PCA）が3%未満であることを維持することが著しく困難になり、結果として、高芳香族系油の精製工程の経済性が著しく悪くなるので、好ましくない。

本発明の改良された高芳香族系油において、アニリン点は、97以下が好ましく、更に好ましくは、90以下、より好ましい範囲としては、10～85、特に好ましい範囲としては、15～75である。

アニリン点が97を超えると、高芳香族系油とゴム組成物中のゴム成分との親和性が悪くなり、結果として、オイルブリードが起きやすくなるので、好ましく

ない。また、アニリン点が、15未満であると、IP346法で測定される多環芳香族化合物（PCA）が3%未満であることを維持することが困難になり、結果として、高芳香族系油の精製工程の経済性が悪くなることとなる。

更に、クレーゲル法による飽和炭化水素成分は、40重量%以下、好ましくは、35重量%以下、更に好ましくは、25重量%以下であることが望ましい。

飽和炭化水素成分が40重量%を超えると、高芳香族系油とゴム組成物中のゴム成分との親和性が悪くなり、結果として、オイルブリードが起きやすくなるので、好ましくない。

以上の特性に加えて、本発明の高芳香族系油は、ゴム用等の軟化剤及び伸展油として好適に使用するために、更に下記の特性を持つことが望ましいものである



。

すなわち、本発明の高芳香族系油の100℃における動粘度は、70cst以下であることが望ましい。

動粘度が70cstを超えると、ゴム組成物の軟化剤及び合成ゴムとして使用する時の作業性が悪くなると同時にゴム組成物の軟化剤としての軟化性能が十分でなくなる。軟化性能という観点より、10～32cstの範囲であることが更に好ましい。

本発明の高芳香族系油において、上記性状、組成等を具現化するための製造方法としては、例えば、従来より種々の方法が提案されてきている下記(1)～(6)の具体的な精製法を利用することができる。

(1) 米国特許(US)第5178747号や米国特許(US)第5034119号に開示される、元々、IP346法によるDMSO抽出物が少ない減圧蒸留残渣油の精製条件、特に、脱瀝条件と脱瀝後の溶剤抽出条件を工夫する方法。

(2) 西ドイツ特許(DE)第4038458号やヨーロッパ特許(EP)第48937号に開示される、元々IP346法によるDMSO抽出物が少ない減圧蒸留残渣油の脱瀝に水と炭酸ガスを用いる方法。

(3) 米国特許(US)第5178750号や米国特許(US)第5242579号に開示される、減圧蒸留残渣を溶剤抽出し、PCAの少ない潤滑油を製造する

方法。

(4) ヨーロッパ特許(EP)第417980号に開示される、高芳香族系潤滑油に複数回溶剤抽出の処理をする方法。

(5) 国際特許(WO)第9411325号や日本国特表平8-503215号公報に開示される、高芳香族系潤滑油のアルキル化処理による方法。

(6) 国際特許(WO)第9528458号やオーストラリア特許(AU)第9522092号に開示される、高芳香族系潤滑油の空気酸化反応による精製方法。

なお、日本国特開平6-41558号公報に開示される、非発癌性の軽産業用潤滑剤を得る方法として、沸点範囲が250F°～780F°である腫瘍発生的な常圧軽炭化水素オイルと非腫瘍発生的な減圧蒸留炭化水素オイルをブレンドす

る方法が提案されているが、本質的には軽質潤滑油であり、本発明における精製方法と近似しているが、そのままの形では高芳香族系潤滑油には適用できないものである。

本発明の高芳香族系油は、上記した各公知文献に記載された方法だけでなく、更に、一般に潤滑油の精製に用いられる方法、つまりナフテン系及び／又はパラフィン系の原油を常圧蒸留および減圧蒸留で得られた留分を、溶剤抽出処理、水素化処理、脱蠟処理、脱瀝処理などの1種または2種以上の公知の精製法を適宜組合わせて行なうことによって、または、このような精製法を行って得られた2種以上を混合することによっても製造することができる。

上記溶剤抽出処理とは、溶剤を用いて芳香族含有量の少ないラフィネートと芳香族含有量の多いエキストラクトに分離する操作をいい、溶剤としては、例えば、フルフラール、フェノール、クレゾール、スルフォラン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルフォキシド、フォルミルモルフォリン、グリコール系溶剤等が用いられる。

溶剤抽出処理における分離能は、用いた溶剤、原料油／溶剤比、反応温度などにより変化する。従って、これらの条件を適宜変えることによって、PCAを選択的に分離することが可能である。

また、上記水素化処理とは、留分に含まれる硫黄、窒素、酸素、金属などの化合物を分解して除去し、また炭化水素を改質あるいは分解することを目的とした石油精製プロセスである。水素化処理用の触媒としては、例えば、Ni、W、Pt、Pd等の金属、Mo、Co、Ni、W等の金属酸化物などを金属成分とし、担体としてアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ゼオライト等を用いたものなどが使用される。更に、水素化処理は、反応条件を比較的穏やかな条件下で行う水素化仕上げ処理、過酷な条件下で行う水素化分解処理に大別される。さらに、水素化分解処理の条件を変えることによって、PCAのみを選択的に分解することも可能である。

更に、上記脱蠟処理とは、留分中に含まれる蠟分を除去するためのものであり、MEK脱蠟法、プロパン脱蠟法等が知られている。

また、上記脱瀝処理とは、特に減圧蒸留残油中に含まれるアスファルト質や樹脂質を除去する為の方法であり、炭素数 1 ～ 5 の低分子量炭化水素等が溶剤として用いられるが、プロパン単体、プロパンとブタンの混合物が最適溶剤として用いられる。

本発明の高芳香族系油は、上記した各公知文献に記載の方法および上記した各精製法を適宜組合せることによって製造可能であるが、上記した各性状を満たすように処理条件を設定しなければならないことはいうまでもない。

また、上記溶剤抽出処理および水素化分解処理は、留分中に含まれる芳香族分および P C A の含有量を調整することが容易なため、本発明の高芳香族系潤滑油を製造する際に好ましく用いられるものである。

以上のように、本発明の高芳香族系油は、上記した各方法を単独で、または複数組合せることにより製造することが可能であるが、性能、経済性及び安全衛生を並立させるためには、下記の処方（精製方法） 1 ～ 1 3 が好適に用いられる。

第 1 図は、下記の処方（精製方法） 1 ～ 1 3 及び A ～ E の製造プロセスを示すものであり、図中の 1 ～ 1 3 及び A ～ E 等は各々の処方（精製方法）を表示するものである。

ここで、下記及び第 1 図中、並びに、表中に記載の N T とは、減圧蒸留留出油を溶剤抽出処理して得た、芳香族含有量の少ないラフィネートを水素化仕上げ処理及び／又は溶剤脱蠟処理したものを指し、パラフィン系の油及びナフテン系の油を含むものである。

（処方 1） 減圧蒸留留出油を、溶媒抽出処理して得られた、芳香族含有量の多いエキストラクトに N T を加え、必要に応じて、P C A のみを選択的に分解する条件下で水素化分解処理を行う。

（処方 2） 減圧蒸留留出油を、溶媒抽出処理して得られた、芳香族含有量の多いエキストラクトに N T を加え、必要に応じて、P C A のみを選択的に分解する条件下で水素化仕上げ処理を行う。

（処方 3） 減圧蒸留残油を脱瀝処理し、さらに、溶媒抽出処理して得られた芳香族含有量の多いエキストラクトに N T を加え、必要に応じて、P C A のみを選

択的に分解する条件下で水素化仕上げ処理を行う。

(処方4) 減圧蒸留残油を脱瀝処理し、さらに、溶媒抽出処理して得られた芳香族含有量の多いエキストラクトにNTを加え、必要に応じて、PCAのみを選択的に分解する条件下で水素化分解処理を行う。

(処方5) 減圧蒸留留出油を、溶剤抽出処理して芳香族含量の多いエキストラクトを得る。このようにして得られたエキストラクトをPCAを選択的に分解する条件下で水素化分解処理を行う。

(処方6) 減圧蒸留留出油を、溶剤抽出処理して芳香族含量の多いエキストラクトを得る。このようにして得られたエキストラクトをPCAを選択的に分解する条件下でさらに溶剤抽出処理を行い、高芳香族低PCAのラフィネートを得る。このようにして得られたラフィネートを必要に応じて水素化仕上げを行う。

(処方7) 減圧蒸留留出油を水素化脱蠟処理する。続いて、得られた油をPCAを選択的に分離する条件下で溶剤抽出処理を行い、低PCAのラフィネートを得る。

(処方8) 減圧蒸留留出油を、PCAを選択的に分離する条件下で溶剤抽出を

行ない、低PCAのラフィネートを得る。このようにして得られたラフィネートを、溶剤脱蠟処理し、さらに水素化仕上げ処理を行う。

(処方9) 減圧蒸留残油を、脱瀝処理をし、さらに溶剤抽出処理して得られた芳香族含有量の多いエキストラクトに、必要に応じて水素化仕上げ処理を行う。

(処方10) 減圧蒸留残油を、脱瀝処理し、さらに溶剤抽出処理して得られた芳香族含有量の多いエキストラクトを得る。このようにして得られたエキストラクトを、PCAを選択的に分離する条件下でさらに溶剤抽出処理を行ない、高芳香族低PCAのラフィネートを得る。このようにして得られたラフィネートを必要に応じて水素化仕上げを行う。

(処方11) 減圧蒸留残油を、脱瀝処理し、さらに水素化脱蠟処理を行う。続いて、得られた油をPCAを選択的に分離する条件下で溶剤抽出処理を行ない、低PCAのラフィネートを得る。

(処方12) 減圧蒸留残油を、脱瀝処理し、さらにPCAを選択的に分離する

条件下で溶剤抽出処理を行ない、低PCAのラフィネートを得る。このようにして得られたラフィネートを溶剤脱蠟処理する処方。また、必要に応じて水素化仕上げを行う。

(処方13) 減圧蒸留残油を、脱瀝処理し、さらに溶剤抽出処理を行ない芳香族含有量の多いエキストラクトを得る。このようにして得られたエキストラクトを、PCAを選択的に分解する条件下で水素化分解処理を行う。

(処方A) 減圧蒸留留出油を必要に応じて脱蠟し、溶剤抽出して得られた芳香族含有量の多いエキストラクト。

(処方B) 減圧蒸留留出油を、溶剤抽出して得られた芳香族含有量の多いエキストラクトに水素化仕上げ及び／又は脱蠟したパラフィン系或いはナフテン系留分を加える。

(処方C) 減圧蒸留残油を、脱瀝処理し、さらに溶剤抽出処理を行ない芳香族含有量の多いエキストラクトを得る。このようにして得られたエキストラクトを、PCAを選択的に分解する条件下で水素化分解処理を行う。さらに、DMSOで

処理した後、フルフラールの量と温度条件を変量しながら3回溶液抽出作業を繰り返す。

(処方D) 減圧蒸留残油を、脱瀝処理したものを、溶剤抽出および溶剤脱蠟処理する。

(処方E) 減圧蒸留残油を、脱瀝処理したものを、溶剤抽出および溶剤脱蠟処理する。

次に、本発明のゴム組成物、油展合成ゴムは、上記の特性、性状を持った高芳香族系油を使用することを特徴とするが、その配合量、使用量は下記の通りである。

(1) ゴム組成物としては、ゴム組成物総重量を基にして上記特性等を有する高芳香族系油を0.2重量%～50重量%、好ましくは、0.5重量%～40重量%、更に好ましくは、1重量%～35重量%配合することが望ましい。

上記特性等を有する高芳香族系油がゴム組成物総重量を基にして0.2重量%

未満であると、軟化特性に劣り、また、50重量%を越えると、ロール等への密着が激しくなり、作業性が低下するため、好ましくない。

(2) 高芳香族油油展合成ゴムとしては、合成ゴム総重量を基にして5重量%～50重量%、好ましくは、10重量%～40重量%、更に好ましくは、12重量%～38重量%を使用することが望ましい。

合成ゴムとしては、例えば、スチレン・ブタジエン共重合体(SBR)、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、ポリクロロプレン(CR)、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体(EPDM)、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)等が使用できる。

上記特性等を有する高芳香族系油が合成ゴム総重量を基にして5重量%未満であると、ゴムのまとまりが悪くなり、ベールにするのが困難となり、また、50重量%を越えると、ゴム同士またはプレス等への密着が激しくなりやはりベールにするのが困難となり、好ましくない。

なお、ゴム組成物に高芳香族系油が使用される方法は、直接オイルの形での使

用、又は高芳香族系油油展合成ゴムの形で使用のいずれの形でもかまわない。

更に、本発明のゴム組成物には、上記の高芳香族系油以外に下記のものが配合される。

(a) 天然ゴム(NR)若しくは合成ゴム(SBR, BR, IR, CR, EPDM, NBR, IIR等)及びこれらの混合物。

(b) 上記(a)成分である天然ゴム若しくは合成ゴム及びこれらの混合物からなるゴム成分100重量部に対して、20～150重量部、好ましくは25～120重量部、更に好ましくは30～105重量部のカーボンブラック、シリカ等の補強剤。

(c) 架橋剤、架橋助剤

また、本発明のゴム組成物は、上記(a)～(b)及び本発明の高芳香族系油の3成分から構成される混合物に、上記(c)の架橋剤、架橋助剤を加え、これを加熱硬化することにより得ることができる。この場合、架橋剤としては、有機過酸化物、硫黄、有機硫黄化合物等、架橋助剤としては、例えば、チアゾール系

化合物、グアニジン系化合物等の通常ゴムに使用できるものであればすべて使用できる。

更に、本発明のゴム組成物には、上記各成分に加えて下記の様な任意成分を添加することができる。

(d) 上記 (a) 成分である天然ゴム、合成ゴム及び／又はこれらの混合物からなるゴム成分 100 重量部に対して、5～200 重量部、好ましくは 25～120 重量部、更に好ましくは 32～105 重量部の無機充填剤。なお、この場合の無機充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、マイカ等が挙げられる。

(e) 本発明のゴム組成物の総重量に対して、本発明の高芳香族系油との総和重量が 50 重量%以下、好ましくは、45 重量%の高芳香族系油以外の軟化剤若しくは可塑剤。

(f) 劣化防止のためのワックス類、老化防止剤など。

(g) その他の任意成分、例えば、通常ゴム業界で用いられる配合剤、例えば、タッキファイア、加硫度調整剤、高ロス化剤、低ロス化剤等が挙げられる。

本発明のゴム組成物は、上記 (a)～(c) の成分と改良された高芳香族系油及び上記 (d)～(g) の任意成分からなる混合物とし、更に本発明のゴム組成物は通常加熱することにより様々なゴム物品にして供せられるものとなる。

#### (実施例)

以下に、実施例及び比較例等により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

#### (1) 芳香族系油の製造、評価等〔実施例 1～14 及び比較例 1～7〕

下記表 1～表 3 に示す各々の精製方法〔処方（上述の処方 1～13 及び A～E）〕の精製条件により、高芳香族系油を調製した。調製した高芳香族系油の特性（ガラス転移点  $T_g$ 、芳香族成分、飽和成分、 $C_a$ （芳香族炭素）、 $C_n$ （ナフテン環炭素）、 $C_p$ （パラフィン鎖炭素）、動粘度、アニリン点、密度、揮発分、DMSO 抽出量）を下記表 1～表 3 に示す。

下記表 1～表 3 中の水素化（水素添加）の条件において、

分解とは、PCAを選択的に分解する水素化分解処理のことで、その条件は反応温度が300～420℃、圧力が7.8～20MPa、液空間速度が0.5～2.5kl-油/m<sup>3</sup>-触媒、水素循環量350～710Nm<sup>3</sup>/kl-油である。

水素化仕上げ処理の条件は、反応温度280～360℃、圧力5.4～12MPa、液空間速度が0.5～2.5kl-油/m<sup>3</sup>-触媒、水素循環量50～350Nm<sup>3</sup>/kl-油である。

また、下記表1～表3中の溶剤抽出処理の条件において、

マイルドとは、高芳香族低PCAのラフィネートを得る溶剤抽出条件で、使用溶剤がフルフラール、溶剤比（原料油に対しての使用溶剤の比率）1.0～3.0、抽出温度が塔頂80～110℃、塔底40～70℃である。

シビアとは、芳香族含有量の多いエキストラクトを得る溶剤抽出条件で、使用溶剤がフルフラール、溶剤比3.0～6.0、抽出温度、塔頂100～130℃、塔底60～90℃である。

また、下記表1～表3中のFEEDにおいて、VDとは、減圧蒸留留出油のことである。VRとは、減圧蒸留残油のことである。DAEとは、VDの溶剤抽出油のことである。RAEとは、VRを脱瀝品の溶剤抽出油のことである。

また、高芳香族系油のガラス転移点T<sub>g</sub>、芳香族成分、飽和成分、クルツ分析によるC<sub>a</sub>、C<sub>n</sub>、C<sub>p</sub>、動粘度、アニリン点、密度、揮発分、DMSO抽出物量は、各々下記の方法により測定評価した。

ガラス転移点T<sub>g</sub>は、DSC法で測定した。

芳香族成分及び飽和成分は、Glay-Gel法（ASTM D2007）により測定した。

ASTMD2140に準拠し、C<sub>a</sub>（芳香族炭素）、C<sub>n</sub>（ナフテン環炭素）、C<sub>p</sub>（パラフィン鎖炭素）を測定した（クルツ分析）。

動粘度は、JIS K 2283〔改正5.3.1（ISO 2909, 3104, 3105）〕により測定した。

アニリン点は、JIS K 2256〔改正60.11.1（ISO 2977）〕により測定した。



密度は、J I S K 2249 [改正62. 3. 1 (I S O 91/1, 649/1, 3675, 3838)] により測定した。

揮発分は、J I S K 2207 [改正2. 8. 1 (A S T M D6)] により測定した。

DMSO抽出量は、I P 346法により測定した。

表 1

得られた高芳香族系油の特性

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
T g (ガラス転移点-DSC法)	-42.53	-40.74	-42.07	-43.02	-29.55	-28.62	-38.75
Clay-Cel分析	55.7	59.6	55.1	53.5	65.2	76.60	80.40
(ASTM D2007)	39.8	35.5	40	40	24.7	14.40	12.10
飽和成分(wt%)							
C a	26.00	28.50	25.5	23.5	30.5	33.50	38.50
C n	28.00	27.50	26.5	27	28.5	30.00	30.00
C p	47.00	44.00	48	49.5	42	36.50	31.50
動粘度(100℃)	21.03	23.05	48.86	46.25	26.51	37.50	17.50
アニン点(℃)	85	82.5	86	87.2	81	56.0	48.0
密度(15℃)	0.9012	0.9136	0.9435	0.9322	0.9451	0.9809	0.9651
揮発分	0.10	0.09	0.04	0.05	0.10	0.01	0.03
DMSO抽出物(wt%)	2.36	2.48	2.56	2.42	1.98	2.64	2.70
精製方法	処方1	処方2	処方3	処方4	処方5	処方6	処方6
精製条件	DAE+HT	DAE+HT	RAE+HT	RAE+HT	VD	VD	VD
脱酸	-	-	-	-	-	-	-
水素化脱酸	-	-	-	-	-	-	-
抽出1	-	-	-	-	シビア	シビア	シビア
抽出2	-	-	-	-	-	マイルド	マイルド
水素添加	分解	仕上げ	仕上げ	分解	分解	(仕上げ)	(仕上げ)
溶剤脱酸	-	-	-	-	-	-	-

表中の ( ) 内の処理は必須ではなく、必要に応じて行うものである。

表 2

得られた高芳香族系油の特性 (表1 続き)

		実 施 例						
		8	9	10	11	12	13	14
T g (ガラス転移点-DSC法)		-33.57	-35.62	-36.50	-34.78	-31.44	-33.66	-37.07
Clay-Gel分析	芳香族成分(wt%)	71.50	66.80	66.20	65.30	69.30	68.20	66.50
(ASTM D2007)	飽和成分(wt%)	17.20	18.20	23.10	21.60	17.60	18.70	22.30
クルツ分析	C a	34.50	31.50	30.00	32.00	36.00	34.00	30.50
	C n	32.00	30.50	26.00	28.50	33.00	28.00	26.00
	C p	33.50	38.00	44.00	39.50	31.00	38.00	43.50
動粘度(100℃)		30.46	27.78	47.60	57.41	51.65	62.50	45.23
アニリン点(℃)		60.5	67.0	84.0	75.0	58.0	63.0	82.5
密度(15℃)		0.9341	0.9223	0.9467	0.9696	0.9821	0.978	0.9432
揮発分		0.04	0.10	0.06	0.04	0.01	0.01	0.07
DMSO抽出物(wt%)		2.11	1.80	1.92	2.32	2.56	2.01	1.85
精製条件	精 製 方 法	処方7	処方8	処方9	処方10	処方11	処方12	処方13
	F E E D	VD	VD	VR	VR	VR	VR	VR
	脱漚	-	-	通常	通常	通常	通常	-
	水素化脱臭	通常	-	-	-	通常	-	-
	抽出1	マイルド	マイルド	シビア-	シビア-	マイルド	マイルド	マイルド
	抽出2	-	-	-	マイルド	-	-	-
	水素添加	-	仕上げ	仕上げ	(仕上げ)	-	-	分解
溶剤脱臭		-	通常	-	-	-	通常	-

表中の ( ) 内の処理は必須ではなく、必要に応じて行うものである。

表 3

得られた高芳香族系油の特性 (表 1 続き)

	比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7
Tg (ガラス転移点-DSC法)	-29.68	-35.44	-43.07	-19.68	-89.50	-51.55	-49.76
Clay-Gel分析							
芳香族成分(wt%)	77.98	86.69	68.32	95.33	37.55	17.29	17.74
(ASTM D2007)							
飽和成分(wt%)	17.53	9.10	26.35	2.30	61.15	82.15	81.45
クルツ分析							
Ca	42.50	43.50	39.50	58.50	11.50	7.50	11.75
Cn	28.00	28.00	26.50	13.50	27.50	26.50	28.40
Cp	29.50	28.50	34.00	28.00	61.00	66.00	59.65
動粘度(100℃)	63.78	24.48	28.90	63.32	4.47	46.96	62.38
アニリン点(℃)	38.6	30.5	49.1	57.4	87.5	127.4	125.2
密度(15℃)	0.9835	0.9774	0.9960	1.0021	0.8496	0.9058	0.9185
揮発分	0.01	0.08	0.07	0.01	1.17	0.01	0.01
DMSO抽出物(wt%)	13.49	16.82	14.56	2.89	0.66	0.66	4.27
精製方法	処方A	処方A	処方B	処方C	処方A	処方D	処方E
精製条件	VD	VD	DAE+NT	RAE	VD	VR	VR
F E E D	-	-	-	処方13の	-	通常	通常
脱漙	-	-	-	RAEを	-	-	-
水素化脱漙	-	-	-	更に溶剤	シビア-	マイルド	マイルド
抽出1	シビア-	シビア-	-	抽出を	-	-	-
抽出2	-	-	-	繰返した	-	-	-
水素添加	-	-	-	サンプル	通常	通常	通常
溶剤脱漙	-	-	-				

## (2) 油展合成ゴムの製造、評価〔実施例 A～E 及び比較例 A～E〕

下記表 4 及び表 5 に、本発明の高芳香族系油等を使用した油展合成ゴムの乾燥作業性、ボール作製難易度、取り扱い作業性を評価した結果を示す。

なお、油展合成ゴムの作製は、下記表 4 及び表 5 及び下記重合処方例 1 及び 2 により行った。また、乾燥作業性、ボール作製難易度、取り扱い作業性の評価は、下記の方法により評価した。

## (重合処方例 1)

5 リットルの耐圧反応容器に乾燥済のシクロヘキサン 1200 g、スチレン 8

0 g、ブタジエン120 gを投入し、内容物を50℃に調整した。更に、ランダムマイザーとしてテトラヒドロフラン60 mmolを投入した後、開始剤として1.6 mmolのn-BuLiの1.6 N n-ヘキサン溶液を加えた。その後、50℃で2時間重合した。

重合完了後、重合系にBHT 0.5 gをイソプロパノール5 mlに溶解した溶液を加え、重合を停止させた。重合停止後、第1表の処方で高芳香族系潤滑油を添加した後、通常の方法にて乾燥させ油展合成ゴムを得た。

(重合処方例2)

5リットルの耐圧反応容器に乾燥済のシクロヘキサン1200 g、スチレン80 g、ブタジエン120 gを投入し、内容物を50℃に調整した。更に、ランダムマイザーとしてテトラヒドロフラン50 mmolを投入した後、開始剤として1.2 mmolのn-BuLiの1.6 N n-ヘキサン溶液を加えた。その後、50℃で2時間重合した。

重合完了後、重合系に1 Nの(SiCl<sub>4</sub>/c-Hexane)を1 mmol添加して50℃、30 minの条件でカップリング反応を行なった。反応終了後、重合系にBHT 0.5 gをイソプロパノール5 mlに溶解した溶液を加え、重合を停止させた。重合停止後、第1表の処方で高芳香族系潤滑油を添加した後、通常の方法にて乾燥させ油展合成ゴムを得た。

(乾燥作業性の評価)

乾燥作業性の評価は、100℃のオーブンで1時間乾燥させたサンプル(1 cm×1 cm×1 cm、以下同様)を用い、TGA(熱分析機)で昇温させ、蒸発分量を測定した。0.1%以下を良好とする。

(ベール作製難易度の評価)

ベール作製難易度は、10 cm×10 cm×10 cmの鉄製容器中にサンプルを入れ、上下プレスで1 MPaで1時間型付けをしたときに、ベールになるかどうかで評価した。

(取り扱い作業性の評価)

取り扱い作業性の評価は、同一サンプルを5つ作製し、その作業性を評価した

表 4

## ・油展合成ゴムの試験結果

	比較例 A	実施例 A	実施例 B	比較例 C
重合処方	処方例 1	処方例 1	処方例 1	処方例 1
Mw	240000	240000	240000	240000
スチレン%	40.1	40.1	40.1	40.1
ブタジエン%	37.0	37	37	37
使用高芳香族系油	なし	実施例 2	実施例 2	実施例 2
使用量 (PHR)	なし	27.3	37.5	54.5
乾操作業性	良好	良好	良好	困難
ベール作製難易度	良好	良好	良好	密着
取り扱い作業性	良好	良好	良好	極悪

表 5

## ・油展合成ゴムの試験結果 (表 4 続き)

	比較例 B	実施例 C	実施例 D	実施例 E	比較例 D	比較例 E
重合処方	処方例 2	処方例 2	処方例 2	処方例 2	処方例 2	処方例 2
Mw	1450000	1450000	1450000	1450000	1450000	1450000
スチレン%	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2
ブタジエン%	36.0	36	36	36	36	36
使用高芳香族系油	なし	実施例 2	実施例 2	実施例 2	実施例 2	実施例 2
使用量 (PHR)	なし	27.3	37.5	27.3	2.0	54.5
乾操作業性	非常に悪	良好	良好	良好	困難	困難
ベール作製難易度	不可	良好	良好	良好	不可	密着
取り扱い作業性	極悪	良好	良好	良好	極悪	極悪

(表 4 及び表 5 の考察)

表 4～表 5 の結果から明らかなように、本発明範囲となる実施例 A～E は、本発明の範囲外となる比較例 A～E に比べ、乾操作業性、ベール作製難易度、取り扱い作業性に優れた油展合成ゴムが得られることが判明した。

### (3) ゴム組成物への応用

下記表 6 及び表 7～9 に示す配合処方によりゴム組成物を調製し、下記方法により試験片を作製して、ゴム特性として、破壊特性、低温弾性率、軟化性能、ロ

ス特性 ( $\tan \delta$ )、300%伸張時の弾性率(室温)、オイルブリード性を評価し、並びに、安全性として、DMSO抽出量(PCA)の判定を行った。これらの結果を下記表6及び表7～9に示す。

#### ①試験片の調製方法

下記表6に示す配合処方1のマスタバッチ用原材料を混練機を用いて混合した後、表面温度70℃のロールを用いてシート状にした。その後、このマスタバッチとファイナル用原材料を混練機を用いて混合した後、表面温度70℃のロールを用いてシート状にした。その後、これを適当な金型に充填し、温度160℃、圧力3.0MPa、加熱時間15分の条件で加硫した後脱型し、所定の試験片を調製した。

#### ②ゴム組成物の試験方法等

##### (f)破壊特性の試験方法

下記表6の配合処方1の配合内容で調製した、加硫ゴムシート(150mm×150mm×2mm)をJISK6301に準拠しJIS-3号の試験片を準備した。

この試験片を引張試験機(東洋精機製ストログラフAR-1)を用いてゴム片の破壊時の引張強さ(破壊強度)を測定した。

##### (g)低温弾性率の試験方法

下記表6の配合処方1の配合内容で調製した、加硫ゴムシート(150mm×150mm×2mm)を粘弾性試験機(東洋精機製レオログラフソリッドL-1R型)を用いて-20℃の動的弾性率を測定した。なお、「E+07」は、「×10<sup>7</sup>」を

意味する。

##### (h)軟化性能の試験方法

下記表6の配合処方1の配合内容で調製した、未加硫ゴムのサンプルをムーニー粘度測定機を用いてML1+4を測定した。

##### (i)ロス特性( $\tan \delta$ )の試験方法

スペクトロメーターを使用し、1%歪、52Hz、25℃で測定した。

##### (j)300%伸張時の弾性率(室温)の試験方法

JISK6301により測定した。

## (カ)オイルブリード性の試験方法

下記表6の配合処方2の配合内容で調製した、加硫ゴムシート（150mm×150mm×2mm）を室温条件で48時間放置し目視でオイルブリードの有無を評価した。オイルブリードの無しの場合を「OK」、有りの場合を「NG」として評価した。

## (キ)DMSO抽出量の判定

DMSO抽出量が3重量%未満の場合を「OK」、3重量%超過の場合を「NG」として評価した。

表 6

第2表：配合処方（配合単位：重量部）

ステージ	原材料名	使用した原材料	メーカー	配合処方1	配合処方2
マスター バッチ	SBR1500	JSR#1500	日本合成ゴム	100.00	100.00
	N220カーボン	東海シースト6	東海カーボン	60.00	75.00
	軟化剤	実施例1～14、比較例1～7		20.00	35.00
	ステアリン酸	BR-ステアリン酸	日本油脂	1.50	1.50
ファイナル	酸化亜鉛	1号亜鉛華	白水化学	3.00	3.00
	硫黄	硫黄	軽井沢精練所	1.50	1.80
	加硫促進剤1	ノクセラーDM	大内新興化学	0.70	1.50
	加硫促進剤2	ノクセラーNS	大内新興化学	0.35	0.00
	加硫促進剤3	ノクセラーDPG	大内新興化学	0.60	0.80

表 7

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
高 芳 香 族 系 油	Tg (ガラス転移点-DSC法)	-42.53	-40.74	-42.07	-43.02	-29.55	-28.62	-38.75
	Clay-Gel分析	55.70	59.60	55.10	53.50	65.20	76.60	80.40
	(ASTM D2007) 飽和成分(wt%)	39.80	35.50	40.00	40.00	24.70	14.40	12.10
	クルッ分析	26.00	28.50	25.50	23.50	30.50	33.50	38.50
	C a	28.00	27.50	26.50	27.00	28.50	30.00	30.00
	C n	47.00	44.00	48.00	49.50	42.00	36.50	31.50
	C p	21.03	23.05	48.86	46.25	26.51	37.50	17.50
	動粘度(100°C)	85.00	82.50	86.00	87.20	81.00	56.00	48.00
	アニリン点(°C)	0.9012	0.9136	0.9435	0.9322	0.9451	0.9809	0.9651
	密度(15°C)	3.1	2.7	1.2	1.6	3.1	1.60	2.70
油 評 価	揮発分	2.36	2.48	2.56	2.42	1.98	2.64	2.70
	DMSO抽出物(wt%)	20.45	20.55	20.79	20.72	20.47	21.42	21.49
	ゴム物性	4.89E+07	5.02E+07	5.58E+07	5.47E+07	5.13E+07	6.03E+07	5.58E+07
	破壊特性	49.15	49.43	50.02	49.83	50.78	51.42	49.82
	破壊強度	0.3164	0.3180	0.3261	0.3247	0.3180	0.3300	0.3244
	低温特性	8.17	8.14	7.89	7.92	7.93	7.82	8.05
	低温弾性率	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	ML1+4	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	tan δ	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	300%弾性率(室温)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
安全性		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
DMSO抽出量の判定		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK



表 8

		実 施 例						
高	T g (ガラス転移点-DSC法)	8	9	10	11	12	13	14
		-33.57	-35.62	-36.50	-34.78	-31.44	-33.65	-37.07
芳	Clay-Gel分析	71.50	66.80	66.20	65.30	69.30	68.20	66.50
	(ASTM D2007) 飽和成分(wt%)	17.20	18.20	23.10	21.60	17.60	18.70	22.30
	クルツ分析	34.50	31.50	30.00	32.00	36.00	34.00	30.50
	C n	32.00	30.50	26.00	28.50	33.00	28.00	26.00
香	C p	33.50	38.00	44.00	39.50	31.00	38.00	43.50
	動粘度(100℃)	30.46	27.78	47.60	57.41	51.65	62.50	45.23
族	アニリン点(℃)	60.5	67.0	84.0	75.0	58.0	63.0	82.5
	密度(15℃)	0.9341	0.9223	0.9467	0.9696	0.9821	0.9780	0.9432
系	揮発分	1.20	2.90	1.80	1.10	0.20	0.10	2.00
	DMSO抽出物(wt%)	2.11	1.80	1.92	2.32	2.56	2.01	1.85
油	ゴム物性	21.22	20.99	20.71	21.11	21.56	21.56	20.73
	破壊特性	5.68E+07	5.43E+07	5.51E+07	6.00E+07	6.31E+07	6.43E+07	5.48E+07
	破壊強度	5.68E+07	5.43E+07	5.51E+07	6.00E+07	6.31E+07	6.43E+07	5.48E+07
	低溫特性	50.64	50.29	50.63	51.18	51.52	51.56	50.52
	ML1+4	0.3256	0.3224	0.3241	0.3306	0.3342	0.3363	0.3236
	tan δ	7.90	7.94	7.74	7.64	7.68	7.58	7.77
	300%弾性率(室温)	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
価	オイルブリード性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	DMSO抽出量の判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

表 9

				既存高芳香族系潤滑油			
				比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 6
高 芳 香 族 系 油	T g (ガラス転移点-DSC法)			-29.68	-35.44	-43.07	-51.55
	Clay-Gel分析 (ASTM D2007)	芳香族成分(wt%)		77.98	86.69	68.32	17.29
		飽和成分(wt%)		17.53	9.10	26.35	82.15
	クルツ分析	C a		42.50	43.50	39.50	7.50
		C n		28.00	28.00	26.50	26.50
		C p		29.50	28.50	34.00	66.00
	動粘度(100℃)			63.78	24.48	28.90	46.96
	アニリン点(℃)			38.60	30.50	49.10	127.34
	密度(15℃)			1.0184	1.0122	0.996	0.8975
	揮発分			1.395	2.433	0.07	0.01
	DMSO抽出物(wt%)			13.49	16.82	14.56	0.66
	評 価	ゴム物性	破壊特性	破壊強度	22.01	21.91	21.40
低温特性			低温弾性率	6.49E+07	5.80E+07	5.34E+07	4.56E+07
軟化性能			ML1+4	52.17	50.67	49.81	48.55
ロス特性			tan δ	0.3346	0.3254	0.3200	0.3047
300%弾性率(室温)			7.22	7.57	7.56	8.07	
オイルブリード性			OK	OK	OK	NG	
安全性		DMSO抽出量の判定		NG	NG	NG	OK

(表7～表9及び第2図～第7図の考察)

上記表7～表9は、従来の高芳香族系油と本発明の高芳香族系油の比較を示すものであり、表7～表9の結果で明らかなように、本発明の範囲となる実施例1～14の高芳香族系油は、DMSO抽出量が3%以下となるので、優れた安全性を有し、従来と比較例1～3の既存高芳香族系潤滑油（アロマオイル）と同等の性能を有することが判明し、ゴム組成物の軟化剤として、優れたゴム物性と安全性を両立していることが判明した。

特に、比較例6は、動粘度が32～50に含まれ、芳香族成分が30～55重量%、飽和成分40重量%以上となる日本国特表平6-505524号公報〔英国特許（GB）第2252978号、米国特許（US）第5504135号、ヨーロッパ特許（EP）第575400号〕に記載される範囲のPCA3重量%未満の高芳香族系油であるが、上述の如く、ロス性能及び破壊特性に関するゴム特性が悪くなることが判明した。

また、比較例 6 は、飽和成分が 40 重量%を超えるものであり、上述のように、日本国特表平 6-505524 号公報等に記載される範囲の高芳香族系油であるが、飽和成分が 40 重量%を超えると、破壊特性が悪くなり、オイルブリードが起こることが判明した。

第 2 図及び第 3 図は、ガラス転移点が  $-45^{\circ}\text{C}$  以下及び  $-20^{\circ}\text{C}$  以上の高芳香族系油と本発明の高芳香族系油の比較を示すものであり、第 2 図及び第 3 図の結果で明らかなように、 $T_g$  が  $-20^{\circ}\text{C}$  以上であると、弾性率が上がって低温特性が著しく悪くなり、また、 $-45^{\circ}\text{C}$  以下であると、ロス性能が十分でないと同時に、弾性率が従来品から大きく変化し、更にオイルブリード性が悪化してしまうことが判明した。

また、第 4 図及び第 5 図の結果で明らかなように、芳香族成分が 90 重量%を超えると低温性能が維持できなくなり、芳香族成分が 55%重量未満であるとロス性能が悪くなり、また、第 6 図よりアニリン点が 97 以上であると破壊特性が悪くなることが判明した。

第 7 図は、飽和成分が 40 重量%以上の高芳香族系油と本発明の高芳香族系油の比較を示すものであり、第 7 図の結果で明らかなように、飽和成分が 40 重量%を超えると、破壊特性が悪くなり、オイルブリードが起こることが判明した。

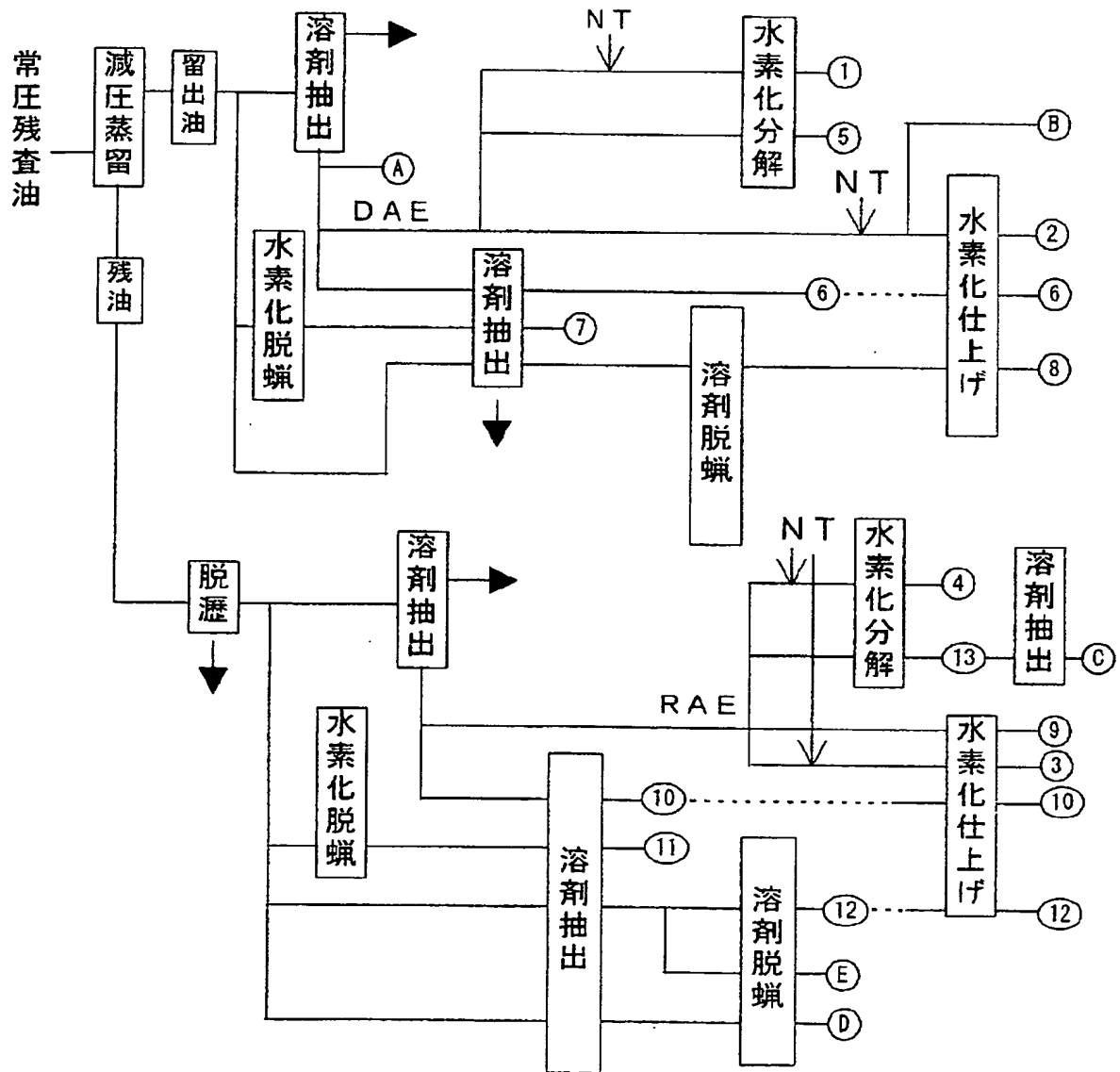
以上の結果を併せて考察すると、本発明範囲となる実施例 1～14 のガラス転移点及び芳香族成分等の範囲内の高芳香族系油において、初めて優れた安全性とゴム性能を両立できることが判明した。

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明の高芳香族系油は、既存の高芳香族系ゴム用軟化剤と比較し、優れた安全性と同等の性能を有し、当該高芳香族系油を伸展油として使用した油展合成ゴム、軟化剤として使用したゴム組成物は優れた安全性と性能を両立でき、さらに本発明で推奨する精製法を用いれば経済性をも並立できる。

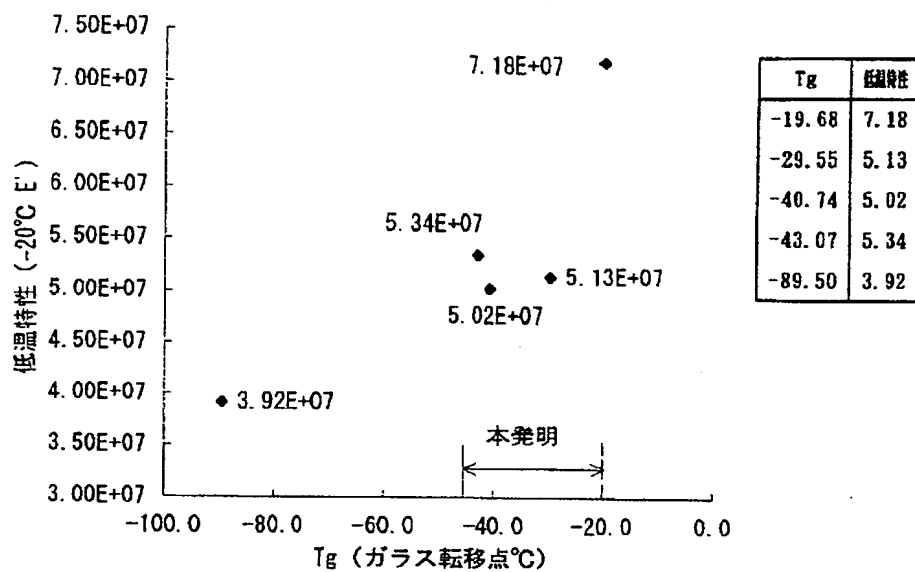
また、本発明の高芳香族系油は、ゴム用軟化剤、合成ゴムの伸展油に限らず、印刷インキ用、筆記具インキ用のオイル等の従来より使用されていた高芳香族系油の用途のすべてに安全に使用できるものである。

## 高芳香族系油の精製法



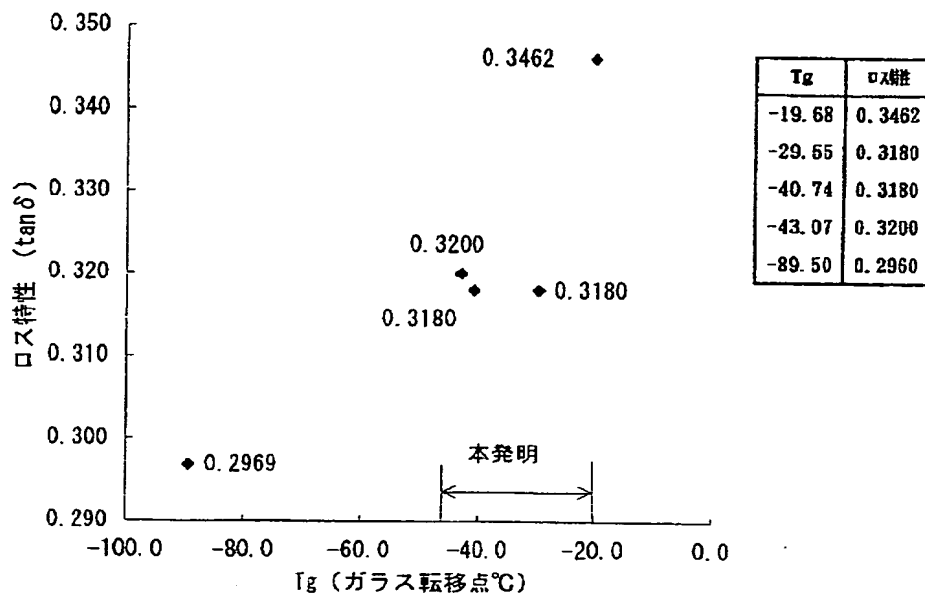
【図2】

第2図



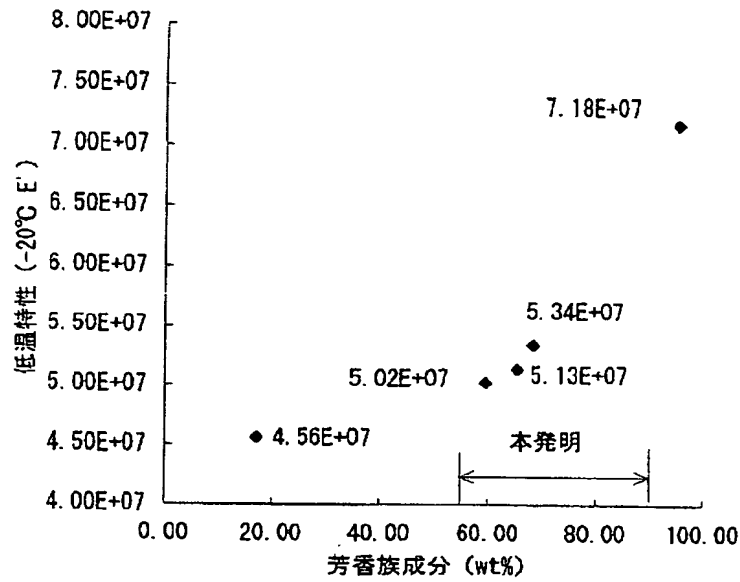
【図3】

第3図



【図 4】

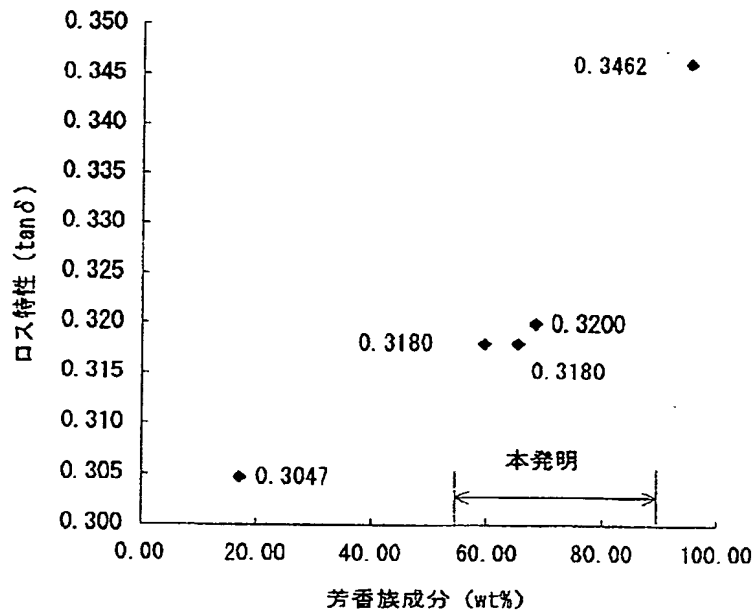
第 4 図



芳香族成分	低温特性
17.29	4.56
59.60	5.02
65.20	5.13
68.32	5.34
95.33	7.18

【図 5】

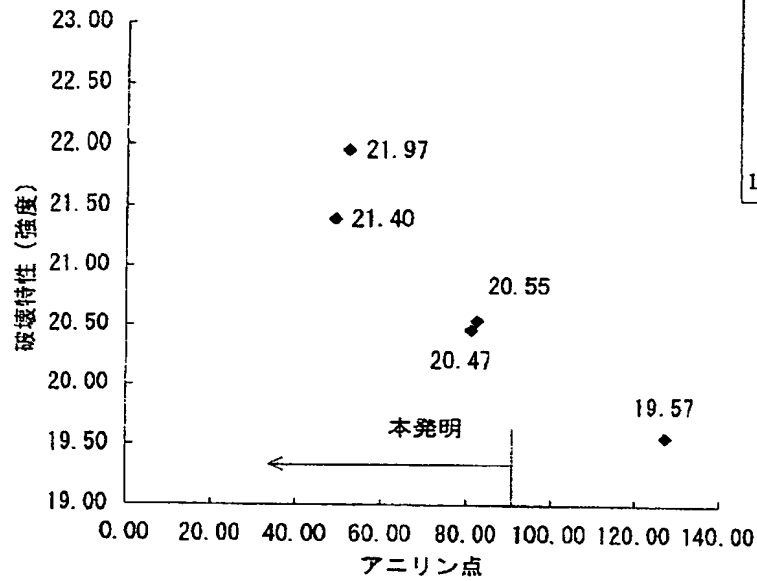
第 5 図



芳香族成分	ロス特性
17.29	0.3047
59.60	0.3180
65.20	0.3180
68.32	0.3200
95.33	0.3462

【図 6】

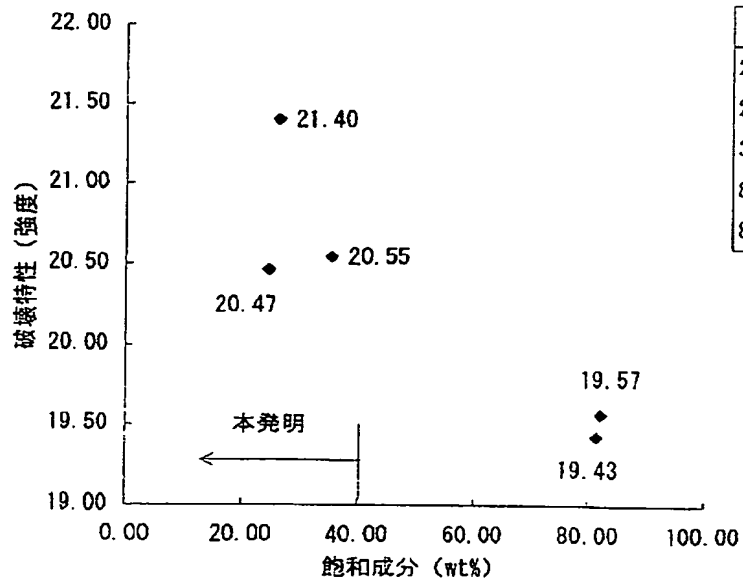
第 6 図



アニリン点	破壊特性
49.10	21.40
52.09	21.97
81.00	20.47
82.50	20.55
127.34	19.57

【図 7】

第 7 図



飽和成分	破壊特性
24.70	20.47
26.35	21.40
35.50	20.55
81.45	19.43
82.15	19.57

## 【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 97/02244	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>6</sup> C07C15/00, C08L21/00, C08K5/01			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>6</sup> C07C15/00, C08L21/00, C08K5/01			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	J P, 5-83529, B2 (出光興産株式会社), 26. 11月. 1993 (26. 11. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6	
A	J P, 4-34978, B2 (出光興産株式会社), 9. 6月. 1992 (09. 06. 92), 特許請求の範囲 & EP, 246506, B1	1-6	
A	J P, 52-47941, B2 (東洋ゴム工業株式会社, 呉羽化学工業株式会社), 6. 12月. 1977 (06. 12. 77), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 16. 09. 97		国際調査報告の発送日 24.09.97	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 祥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3458	



---

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**